

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 717 029 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
19.06.1996 Patentblatt 1996/25

(51) Int. Cl.⁶: C07C 57/04, C07C 51/44

(21) Anmeldenummer: 95118901.8

(22) Anmeldetag: 01.12.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE DK ES FR GB IT NL

(30) Priorität: 14.12.1994 US 355892

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
D-67063 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- Herbst, Holger, Dr.
D-67227 Frankenthal (DE)
- Nestler, Gerhard, Dr.
D-67061 Ludwigshafen (DE)
- Hammon, Ulrich, Dr.
D-68165 Mannheim (DE)
- Darlington, Jerry
Lake Jackson, Texas 77566 (US)

(54) **Verfahren der rektifiktativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem hydrophoben Roh(meth)acrylsäure enthaltenden Gemisches**

(57) Ein Verfahren der rektifiktativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem (Meth)acrylsäure und eine höher als (Meth)acrylsäure siedende inerte hydrophobe organische Flüssigkeit als Hauptbestandteile sowie niedrige Aldehyde als Nebenbestandteile enthaltenden Gemisch, bei dem ein primäres Amin und/oder dessen Salz zugesetzt wird.

EP 0 717 029 A2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren der rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem (Meth)acrylsäure und einer hoher als (Meth)acrylsäure siedende inerten hydrophobe organischen Flüssigkeit als Hauptbestandteile sowie niedere Aldehyde als Nebenbestandteile enthaltenden Gemisch.

(Meth)acrylsäure wird als verkürzte Schreibweise verwendet und steht für Acrylsäure oder Methacrylsäure.

(Meth)acrylsäure, entweder für sich oder in Form ihrer Ester, ist insbesondere zur Herstellung von Polymerisaten für die verschiedensten Anwendungsgebiete, z.B. Verwendung als Klebstoffe, von Bedeutung.

Unter anderem ist (Meth)acrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation von Alkanen, Alkanolen, Alkenen oder Alkenalen erhältlich, die 3 bzw. 4 C-Atome enthalten. Besonders vorteilhaft ist (Meth)acrylsäure z.B. durch katalytische Gasphasenoxidation von Propen, Acrolein, tert.-Butanol, iso-Buten, iso-Butan, iso-Butyraldehyd oder Methacrolein erhältlich. Als Ausgangsverbindungen sind aber auch solche denkbar, aus welchen sich die eigentliche C₃-/C₄-Ausgangsverbindung während der Gasphasenoxidation erst intermediär bildet. Beispielhaft genannt sei der Methyläther des tert.-Butanols.

Dabei werden diese Ausgangsgase, in der Regel mit Inertgasen wie Stickstoff, CO, CO₂, gesättigten Kohlenwasserstoffen und/oder Wasserdampf verdünnt, im Gemisch mit Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen (üblicherweise 200 bis 400°C) sowie gegebenenfalls erhöhtem Druck über Übergangsmetallische (z.B. Mo, V, W und/oder Fe enthaltende) Mischoxidatkatalysatoren geleitet und oxidativ in die (Meth)acrylsäure umgewandelt (vgl. z.B. DE-A 4 405 059, EP-A 253 409, EP-A 92 097, DE-A 44 31 957 und DE-A 44 31 949).

Aufgrund zahlreicher im Verlauf der katalytischen Gasphasenoxidation erfolgender Parallel- und Folgereaktionen sowie aufgrund der mitzuwendenden inerten Verdünnungsgase wird bei der katalytischen Gasphasenoxidation jedoch keine reine (Meth)acrylsäure sondern ein Reaktionsgasgemisch erhalten, das im wesentlichen (Meth)acrylsäure, die inerten Verdünnungsgase und Nebenprodukte enthält, aus welchem die (Meth)acrylsäure abgetrennt werden muß. Neben von (Meth)acrylsäure vergleichsweise einfach zu entfernenden und bei Folgeverwendungen der (Meth)acrylsäure weniger störenden Nebenprodukten wie z.B. Essigsäure, enthält das Reaktionsgasgemisch insbesondere auch mit (Meth)acrylsäure eng verwandte und daher von (Meth)acrylsäure schwer abtrennbare niedere Aldehyde wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Acrolein, Methacrolein, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Benzaldehyd, Furfural und Crotonaldehyd sowie zusätzlich gegebenenfalls Maleinsäureanhydrid (bezogen auf die im Reaktionsgasgemisch enthaltene Menge an (Meth)acrylsäure beträgt die Gesamtmenge dieser, bei

Folgeverwendungen häufig erheblich störenden, Nebenkomponenten in der Regel < 2 Gew.-%).

Die DE-A 44 36 243 betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus dem Reaktionsgasgemisch der katalytischen Gasphasenoxidation durch Gegenstromabsorption mit einer hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Flüssigkeit, bei dem man das Reaktionsgasgemisch in einer Absorptionskolonne zu der absteigenden hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Flüssigkeit im Gegenstrom führt, dem in der Absorptionskolonne in natürlicher Weise erfolgenden Absorptionsprozeß einen Rektifikationsprozeß überlagert, indem man der Absorptionskolonne eine über ihre, aufgrund ihres Kontaktes mit der Umgebungstemperatur erfolgende, natürliche Energieabgabe hinausgehende Energiemenge entzieht, und aus dem (Meth)acrylsäure und das Absorptionsmittel (Absorbens) als Hauptbestandteile sowie niedere Aldehyde und gegebenenfalls Maleinsäureanhydrid als Nebenbestandteile enthaltenen Flüssigkeitsablauf der Absorptionskolonne (Absorbat) die (Meth)acrylsäure rektifikativ abtrennt. Die dabei erhältliche (Meth)acrylsäure wird als Roh-(Meth)acrylsäure bezeichnet. Sie weist in der Regel eine Reinheit > 98 Gew.-% auf, wobei sich die Verunreinigungen insbesondere aus den benannten niederen Aldehyden und gegebenenfalls Maleinsäureanhydrid rekrutieren, wohingegen die Trennung der (Meth)acrylsäure von der hochsiedenden inerten organischen Absorptionsflüssigkeit im wesentlichen quantitativ erfolgt ist.

Als hochsiedende inert hydrophobe organische Flüssigkeit (Absorbens) faßt die DE-A 44 36 243 dabei alle diejenigen Flüssigkeiten zusammen, deren Siedetemperatur bei Normaldruck (1 atm) oberhalb der Siedetemperatur der (Meth)acrylsäure liegt und die zu wenigstens 70 Gew.-% aus solchen Molekülen bestehen, die keine nach außen wirkende polare Gruppe enthalten und somit beispielsweise nicht in der Lage sind, Wasserstoffbrücken zu bilden. Dieser Begriffsinhalt gilt auch hier.

Aus der DE-PS 2 136 396 und der DE-A 43 08 087 ist ebenfalls bekannt, Acrylsäure aus dem Reaktionsgasgemisch der katalytischen Gasphasenoxidation von Propylen und/oder Acrolein durch Gegenstromabsorption mit einer hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Flüssigkeit abzutrennen. Das Verfahren wird im wesentlichen so durchgeführt, daß man das Reaktionsgasgemisch in einer konventionellen Absorptionskolonne zu der absteigenden Absorptionsflüssigkeit im Gegenstrom führt, danach in einer Desorptionskolonne aus dem im wesentlichen aus Acrylsäure, dem Absorptionsmittel und Nebenkomponenten zusammengesetzten Flüssigkeitsablauf der Absorptionskolonne durch Strichen (Abstreifen) mit Inertgas die einfach abtrennbaren leichtflüchtigen Nebenkomponenten weitgehend entfernt und anschließend den Acrylsäure und das Absorbens als Hauptbestandteile sowie niedere Aldehyde und gegebenenfalls Maleinsäureanhydrid als Nebenbestandteile enthaltenden Flüssigkeitsablauf der

Desorptionskolonne zur Abtrennung von Roh-Acrylsäure rektifikativ behandelt.

Nachteilig an der rektifikativen Abtrennung von Roh-(Meth)acrylsäure aus (Meth)acrylsäure und einer hochsiedende inerte hydrophobe organische Flüssigkeit als Hauptbestandteile sowie niedere Aldehyde und gegebenenfalls Maleinsäureanhydrid als Nebenbestandteile enthaltenden Gemischen ist jedoch, daß sich im Verlauf der Rektifikation trotz Mitverwendung an sich üblicher Mengen üblicher Polymerisationsinhibitoren wie Phenothiazin, Paramethoxyphenol, Paranitrosophenol, Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether oder Luft die Rektifikationsvorrichtungen (insbesondere die Verdampferoberfläche und die Kolonneneinbauten) mit Belag bedecken. Wird die rektifikative Abtrennung kontinuierlich betrieben, weist die unterschiedliche Färbung der Belagsbildung in der Abtriebsäule (schwarz) und der Verstärkersäule (weiß) aus, daß an der Belagsbildung wenigstens zwei Prozesse beteiligt sind. Die Belagsbildung ist insofern von Nachteil, als sie von Zeit zu Zeit entfernt werden muß, was ein Abschalten des Rektifikationsbetriebes bedingt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher ein Verfahren der rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem (Meth)acrylsäure und einer höher als (Meth)acrylsäure siedende inerte hydrophobe organische Flüssigkeit als Hauptbestandteile sowie niedere Aldehyde als Nebenbestandteile enthaltenden Gemisch, das eine verminderte Belagsbildung und dadurch einen verlängerten Rektifikationsbetrieb ermöglicht.

Demgemäß wurde ein Verfahren der rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem (Meth)acrylsäure und einer höher als (Meth)acrylsäure siedende inerte hydrophobe organische Flüssigkeit als Hauptbestandteile sowie niedere Aldehyde als Nebenbestandteile enthaltenden Gemisch gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Rektifikation unter Zusatz eines primären Amins und/oder dessen Salzen erfolgt. Unter einem primären Amin werden solche Verbindungen verstanden, die wenigstens eine -NH₂-Gruppe aufweisen.

Dabei konnte von nachfolgendem Stand der Technik ausgegangen werden.

Aus der DE-B 22 07 184 und der GB-PS 1 346 737 ist ein Verfahren zur Reinigung von Roh-Acrylsäure bekannt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man der Roh-Acrylsäure wenigstens ein primäres Amin wie z.B. Hydrazin, Phenylhydrazin, Anilin, Monoethanolamin, Ethyldiamin und/oder Glycin zugibt und aus dem Gemisch die Acrylsäure destillativ abtrennt.

Die zugesetzten primären Amine binden dabei offensichtlich die als Verunreinigungen enthaltenen Aldehyde in hohem Ausmaß, so daß bereits eine sich anschließende einfache destillative Trennstufe bezüglich der aldehydischen Verunreinigungen eine hohe Trennwirkung erzielt. Die EP-A 270 999 empfiehlt in entsprechender Weise Roh-(Meth)acrylsäure vor der destillativen Aufarbeitung Guanylhydrazin (Aminoguanidin)

und/oder dessen Salze (vorzugsweise Aminoguanidin-Hydrogencarbonat) zuzusetzen und die U.S. Appl. Ser. No. 08/347,131 (O.Z. 0050/45375, NAE 642/94), lehrt ein Verfahren zur Reinigung einer mit niederen Aldehyden verunreinigten Roh-(Meth)acrylsäure, bei dem man die (Meth)acrylsäure mit einem Carbonsäurehydrazid und/oder dessen Salze versetzt und aus dem Gemisch die (Meth)acrylsäure destillativ abtrennt.

Nachteilig an diesen Empfehlungen des Standes der Technik zur Abtrennung der niederen Aldehyde aus Roh-(Meth)acrylsäure ist jedoch, daß durch das Beisein der primären Amine bei der destillativen Aufarbeitung der Roh-(Meth)acrylsäure eine verstärkte Belagsbildung auf den Destillationsoberflächen bedingt wird (vgl. z.B. DE-A 43 35 172 und U.S. Appl. Ser. No. 08/347,131 (O.Z. 0050/45375, NAE 642/94), dem man durch zusätzlichen Zusatz einer organischen Sulfonsäure zu begegnen sucht.

Offensichtlich sind an der verstärkten Belagsbildung unmittelbare Umsetzungsprodukte des zugesetzten primären Amins mit den aldehydischen Verunreinigungen und/oder im Rahmen der destillativen Aufarbeitung aus diesen entstehende Folgeprodukte beteiligt.

Überraschend wurde nun gefunden, daß bei dem erfindungsgemäß Verfahren, das sich von der destillativen (rektifikativen) Behandlung einer Roh-(Meth)acrylsäure insbesondere durch das Beisein einer hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Flüssigkeit unterscheidet, die durch das Beisein des primären Amins zu erwartende verstärkte Belagsbildung nicht nur unterbleibt, sondern im Vergleich zu einer Abwesenheit des primären Amins sogar eine verringerte Belagsbildung beobachtet wird. Gleichzeitig wird im Rahmen des erfindungsgemäß Verfahrens eine Roh-(Meth)acrylsäure erhalten, deren Gehalt an niederen Aldehyden und Maleinsäureanhydrid wesentlich vermindert ist.

Als erfindungsgemäß geeignete zuzusetzende primäre Amine und/oder deren Salze seien beispielhaft genannt (aufgelistet wird der Einfachheit halber lediglich die Aminform; die Salze ergeben sich dazu entsprechend) Hydrazin und dessen Derivate wie z.B. Guanylhydrazin (Aminoguanidin) und Phenylhydrazin, aromatische Amine, die vorzugsweise bis zu 12 C-Atome aufweisen, wie z.B. Anilin, o-, m-, p-Toluidin und o-, m-, p-Nitroanilin, Aminocarbonsäuren wie z.B. Glycin, Aminoalkohole wie z.B. Ethanolamin (2-Aminoethanol), aber auch kettenförmige, verzweigte oder cyclische aliphatische Amine, die 1 bis 12 C-Atome aufweisen wie z.B. Methylamin. Selbstverständlich kommen auch mehrwertige primäre Amine in Betracht. D.h. es eignen sich auch Verbindungen, die mehr als eine, beispielsweise 2, 3 oder 4 -NH₂-Gruppen aufweisen. Beispielhaft genannt seien 1,2-Diaminoethan, Putrescin (Tetramethylendiamin) und Cadaverin (Pentamethylendiamin).

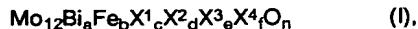
Geeignete Salze der zuzusetzenden primären Amine sind insbesondere deren Hydrogencarbonat, Nitrat, Sulfat oder Chlorid. Beispielhaft genannt sei das Aminoguanidin-Hydrogencarbonat, wobei das Amino-

guanidin-Hydrogencarbonat die vorzugsweise zugesetzte Aminoguanidinverbindung ist.

Eine erfahrungsgemäß besonders vorteilhafte Gruppe primärer Amine sind die Hydrazide organischer Carbonsäuren. Als solche Hydrazide organischer Carbonsäuren kommen insbesondere in Betracht: Semicarbazid (Carbamidsäurehydrazid) sowie die Mono- und Dihydrazide von 1 bis 10 C-Atome aufweisenden gesättigten aliphatischen Mono- und/oder Dicarbonsäuren. Das sind insbesondere die Hydrazide von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Butansäure und Pentansäure. Als gesättigte aliphatische Dicarbonsäuren kommen für die entsprechenden Hydrazide insbesondere diejenigen in Betracht, die 4 bis 8 C-Atome aufweisen. Ganz besonders geeignet sind das Dihydrazid der Adipinsäure und der Bernsteinsäure. Selbstverständlich können anstelle der Carbonsäurehydrazide auch deren Salze eingesetzt werden. Als solche kommen beispielsweise deren Hydrogencarbonat, Nitrat, Sulfat oder Chlorid in Betracht, wie z.B. Semicarbazidhydrochlorid.

Die Menge des erfahrungsgemäß zuzusetzenden primären Amins orientiert sich insbesondere am Aldehydgehalt des Flüssigkeitsgemisches, aus dem die (Meth)acrylsäure rektifizierbar abzutrennen ist. Dieser lässt sich in dem Fachmann bekannter Weise, nach geeigneter Derivatisierung der Aldehyde, durch die Methode der Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC) ermitteln. Pro Mol aldehydischer Verunreinigungen wird man in der Regel wenigstens 0,5 Mol, normalerweise aber nicht mehr als 5 Mol, an primärem Amin zusetzen. Vorzugsweise beträgt die zuzusetzende Menge an primärem Amin, in gleicher Weise bezogen, 1 bis 3 Mol und ganz besonders bevorzugt 1 bis 2 Mol.

Von besonderer Bedeutung ist das erfahrungsgemäßige Verfahren im Fall von Methacrylsäure, deren gasphasenkatalytisch oxidative Herstellung ausgehend von Methacrolein erfolgt, insbesondere dann, wenn das Methacrolein durch gasphasenkatalytische Oxidation von tert.-Butanol, iso-Butan oder iso-Buten oder durch Umsetzung von Formaldehyd mit Pripionaldehyd gemäß der EP-B 92 097 oder der EP-B 58 927 erzeugt wird, und dieses insbesondere dann, wenn die gasphasenkatalytische Oxidation des tert.-Butanols, iso-Butans oder iso-Butens unter Verwendung einer katalytisch aktiven Masse der allgemeinen Formel I



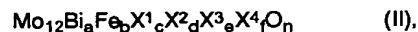
in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- X¹ Nickel und/oder Kobalt,
- X² Thallium ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,
- X³ Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei, Niob und/oder Wolfram,
- X⁴ Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,
- a 0,5 bis 5,
- b 0,01 bis 3,

- c 3 bis 10,
- d 0,02 bis 2,
- e 0 bis 5,
- f 0 bis 10 und
- 5 n eine ganze Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird,

bei Temperaturen von 300 bis 400°C und, vom speziellen Temperaturverlauf abgesehen, ansonsten gemäß den Bedingungen der DE-A 40 23 239 erfolgt und das anfallende Methacrolein ohne Zwischenreinigung zur Weiteroxidation verwendet wird. Ferner bewährt sich das erfahrungsgemäßige Verfahren besonders dann, wenn die 10 gasphasenkatalytische Oxidation des Methacroleins, vom speziellen Temperaturverlauf abgesehen, gemäß den Ausführungen der DE-A 41 32 263 bei Temperaturen von 200 bis 350°C bzw. gemäß der DE-A 41 32 684 bei Temperaturen von 250 bis 400°C erfolgt.

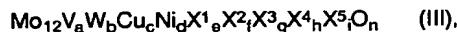
15 Ferner eignet sich das erfahrungsgemäßige Verfahren insbesondere im Fall von Acrylsäure, deren gasphasen-oxidative Herstellung einstufig ausgehend von Acrolein oder zweistufig ausgehend von Propylen über Acrolein erfolgt. Dies gilt insbesondere dann, wenn für die katalytische Gasphasenoxidation des Propylen ein Multimetalloxidkatalysator der allgemeinen Formel II



20 in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

- X¹ Nickel und/oder Kobalt,
- X² Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,
- 35 X³ Phosphat, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei und/oder Wolfram,
- X⁴ Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,
- a 0,5 bis 5,
- b 0,01 bis 3,
- c 40 3 bis 10,
- d 0,02 bis 2,
- e 0 bis 5,
- f 0 bis 10 und
- 45 n eine ganze Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird,

50 und für die katalytische Gasphasenoxidation des Acroleins ein Multimetalloxidkatalysator der allgemeinen Formel III



55 in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

- X¹ ein oder mehrere Alkalimetalle,
- X² ein oder mehrere Erdalkalimetalle,
- X³ Chrom, Mangan, Cer, und/oder Niob,

X ⁴	Antimon und/oder Wismut,
X ⁵	Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,
a	1 bis 6,
b	0,2 bis 4,
c	0,5 bis 6,
d	0,2 bis 6,
e	0 bis 2,
f	0 bis 3,
g	0 bis 5,
h	0 bis 40,
i	0 bis 40 und
n	eine ganze Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird,

verwendet wird. Die Reaktionsgase der ersten Oxidationsstufe werden üblicherweise ohne Zwischenreinigung der zweiten Oxidationsstufe zugeführt.

Die üblicherweise angewendeten Reaktionsbedingungen können z.B. der DE-A 44 31 957 sowie der DE-A 44 31 949 entnommen werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere dann günstig, wenn das (Meth)acrylsäure und eine höher als (Meth)acrylsäure siedende Inerte hydrophobe organische Flüssigkeit als Hauptbestandteile sowie niedrige Aldehyde als Nebenbestandteile enthaltende Gemisch aus den Reaktionsgasgemischen der vorgenannten Gasphasenoxidationen als Flüssigkeitsablauf einer Gegenstromabsorption mit anschließender Desorption durch Abstreifen mit einem Inertgas gemäß der DE-PS 21 36 396 oder der DE-A 43 08 087 oder als Flüssigkeitsablauf einer Gegenstromabsorption mit überlagelter Rektifikation gemäß der DE-A 44 36 243 erhalten wurde.

Dabei kommen als hochsiedende Inerte hydrophobe organische Absorptionsflüssigkeiten insbesondere alle diejenigen in Betracht, die in der DE-A 21 36 396 und in der DE-A 43 08 087 empfohlen werden. Dies sind im wesentlichen Flüssigkeiten, deren Siedepunkt bei Normaldruck oberhalb von 160°C liegt. Beispielhaft genannt seien Mittelölfractionen aus der Paraffindestillation, Diphenylether, Diphenyl, oder Mischungen der vorgenannten Flüssigkeiten wie z.B. ein Gemisch aus 70 bis 75 Gew.-% Diphenylether und 25 bis 30 Gew.-% Diphenyl. Günstig ist die Verwendung eines Gemisches bestehend aus einer Mischung aus 70 bis 75 Gew.-% Diphenylether und 25 bis 30 Gew.-% Diphenyl. Besonders günstig ist die Verwendung eines Gemisches bestehend aus einer Mischung aus 70 bis 75 Gew.-% Diphenylether und 25 bis 30 Gew.-% Diphenyl, sowie, bezogen auf diese Mischung, 0,1 bis 25 Gew.-% o-Dimethylphthalat.

Häufig wird die hochsiedende Inerte hydrophobe organische Flüssigkeit in der Rektifikationskolonne dabei in solchen Mengen eingesetzt, daß der Flüssigkeitsablauf 5 bis 25, meist 5 bis 15 Gew.-% (Meth)acrylsäure enthält.

Vorzugsweise wird die erfindungsgemäße rektifikative Abtrennung von (Meth)acrylsäure bei reduziertem Druck, zweckmäßigerweise einem Kopfdruck ≤ 100 mbar, in der Regel 10 bis 100 mbar, vorgenommen. In entsprechender Weise betragen die Sumpftemperaturen 100 bis 220°C. Sie kann jedoch auch bei Drücken bis zu 1 bar durchgeführt werden.

Mit Vorteil erfolgt die erfindungsgemäße rektifikative Abtrennung von (Meth)acrylsäure kontinuierlich, wobei die (Meth)acrylsäure über Kopf oder Seitenabzug der Rektifikationskolonne bezogen wird. Das erfindungsgemäß zuzusetzende primäre Amin wird dabei mit Vorteil kurz unterhalb der Entnahmestelle der (Meth)acrylsäure der Rektifikationskolonne zugeführt. Bemerkenswerterweise bewirkt die erfindungsgemäße Verfahrensweise sowohl eine Minderung der Belagsbildung im Verstärkungsteil als auch im Abtriebsteil der Rektifikationskolonne.

Als Rektifikationskolonne kommen alle gängigen Typen in Betracht. D.h. die Rektifikationskolonne kann z.B. eine Glockenboden-, Füllkörper- oder Packungskolonne sein. Vorzugsweise wird eine Glockenbodenkolonne angewendet. Mit Vorteil befindet sich die Stelle der kontinuierlichen Zufuhr des Flüssigkeitsgemisches, aus welchem die (Meth)acrylsäure rektifikativ abzutrennen ist, von der untersten theoretischen Trennstufe aus betrachtet etwa am Ende des ersten Drittels der Strecke zwischen unterster und höchstgelegener theoretischer Trennstufe.

Die im Rahmen der erfindungsgemäßen rektifikativen Abtrennung anfallende Sumpfflüssigkeit kann bei einer kontinuierlichen Ausführungsweise kontinuierlich entnommen und z.B. unmittelbar als Absorptionsflüssigkeit in der vorgeschalteten Absorptionsstufe wieder verwendet werden. Um die Betriebszeiten der Anlage zu erhöhen ist es dabei gegebenenfalls empfehlenswert, einen Teilstrom dieser hochsiedenden organischen Flüssigkeit abzuweigen und erst nach Abtrennung des Absorptionsmittels in einer Aufarbeitungsstufe rückzuführen. Noch besser wird die gesamte Sumpfflüssigkeit vor ihrer Rückführung in die Rektifikationskolonne durch eine solche Aufarbeitungsstufe geführt. Selbstverständlich kann das erfindungsgemäß zuzusetzende primäre Amin bereits in der die Abtrennung der (Meth)acrylsäure

aus dem Reaktionsgasgemisch der katalytischen Gasphasenoxidation bewirkenden Rektifikationskolonne oder in der gegebenenfalls nachgeschalteten Desorptionskolonne zugesetzt werden, so daß eine direkte Zugabe in die Rektifikationskolonne teilweise oder vollständig entfällt. Wie bereits erwähnt, erfolgt das erfindungsgemäß Verfahren im Beisein üblicher Mengen an üblichen Polymerisationsinhibitoren, vorzugsweise Phenothiazin. Normalerweise werden sie auf die (Meth)acrylsäuremenge (Gewicht) bezogen in Mengen von 50 bis 1000 ppm eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren liefert eine Roh-(Meth)acrylsäure, die besonders arm an niederen aldehydischen Verunreinigungen ist. Die mögliche Betriebsdauer bei kontinuierlichem Betrieb ist signifikant erhöht.

Beispiel

(Es wurde in Anwesenheit von 200 ppm (bezogen auf das Gewicht der Acrylsäure) Phenothiazin als Polymerisationsinhibitor gearbeitet.)

Durch katalytische Gasphasenoxidation von Acrolein gemäß Beispiel B1 der DE-A 43 02 991 wurde ein Acrylsäure enthaltendes Reaktionsgasgemisch erzeugt. 2,1 Nm³/l dieses Reaktionsgasgemisches wurden in einem Gaskühler durch Einspritzen eines Kühlmittelgemisches aus 57,4 Gew.-% Diphenylether, 20,7 Gew.-% Diphenyl und 20 Gew.-% o-Dimethylphthalat auf 170°C gekühlt. Anschließend wurde in einem Abscheider der flüssig gebliebene Anteil des Kühlmittels von der aus Reaktionsgas und verdampftem Kühlmittel bestehenden Gasphase abgetrennt. Die eine Temperatur von 170°C aufweisende Gasphase wurde unterhalb des ersten Bodens in eine Glockenbodenkolonne mit 27 Böden eines Durchmessers von 80 mm geleitet und dem Gegenstrom von 3 ltr/h des gleichfalls aus 57,4 Gew.-% Diphenylether, 20,7 Gew.-% Diphenyl und 20 Gew.-% o-Dimethylphthalat zusammengesetzten, am Kolonnenkopf mit einer Temperatur von 45°C aufgegebenen, Absorptionsmittels ausgesetzt. Der Ablauf der Absorptionskolonne wurde in einem Wärmetauscher indirekt auf 105°C erwärmt und auf den Kopf einer Desorptionskolonne gegeben, die als Glockenbodenkolonne mit 20 Böden ausgeführt war. In der Desorptionskolonne wurden leicht abtrennbar im Vergleich zu Acrylsäure leichtsiedende Komponenten wie Essigsäure durch Strichen mit Stickstoff (400 l/h, Gegenstrom) weitgehend aus dem ansonsten Acrylsäure/niedere Aldehyde/Absorptionsmittel enthaltenden Gemisch entfernt. Der Ablauf der Desorptionskolonne wurde auf der Höhe des zehnten Bodens in eine 35 Glockeböden umfassende (Durchmesser der Kolonne: 80 mm) Rektifikationskolonne geleitet und die Acrylsäure unter Vakuum auf der Höhe des sechszwanzigsten Glockenbodens in einer Reinheit von 98,5 Gew.-% kontinuierlich entnommen. Die Sumpftemperatur der Rektifikationskolonne betrug 160°C. Der Kopfdruck lag bei 80 mbar, der Sumpfdruck lag bei 100 mbar.

Verglichen wurden die möglichen Betriebsdauern der Rektifikationskolonne ohne und im Beisein von Adipinsäuredihydrazid. Bei Mitverwendung von Adipinsäuredihydrazid (ADH) wurde selbiges der Rektifikationskolonne unmittelbar unterhalb der Entnahmestelle der Roh-Acrylsäure in einer solchen Menge zugesetzt, daß im Verstärkungsteil ein ADH-Gehalt von 400 ppm (bezogen auf das Gesamtgewicht) vorlag.

Ergebnis:

a) Abtriebsteil: ohne ADH betrug die maximale Betriebsdauer 100 h; danach mußte zur Belagsentfernung abgeschaltet werden; mit ADH wurde eine Betriebsdauer von 230 h erreicht;

b) Verstärkungsteil:

5 ohne ADH betrug die maximale Betriebsdauer 50 h; danach mußte zur Belagsentfernung abgeschaltet werden; mit ADH wurde eine Betriebsdauer > 230 h erreicht.

10 Der Gehalt der rektifikativ abgetrennten Roh-Acrylsäure an niederen Aldehyden betrug mit 400 ppm (bezogen auf das Gewicht der Roh-Acrylsäure) weniger als ein Drittel im Vergleich zum auf Acrylsäure bezogenen Gehalt an niederen Aldehyden des der Rektifikationskolonne zugeführten Flüssigkeitsgemisches.

15 Wurde das ADH bereits vollständig in der Desorptionskolonne zugesetzt, war die Betriebsdauer im Abtriebsteil im Vergleich zur unmittelbaren vollständigen ADH-Zugabe in die Rektifikationskolonne um 100 % erhöht.

Patentansprüche

- 20 1. Verfahren der rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem (Meth)acrylsäure und einer höher als (Meth)acrylsäure siedende inerte hydrophobe organische Flüssigkeit als Hauptbestandteile sowie niedere Aldehyde als Nebenbestandteile enthaltenden Gemisch, dadurch gekennzeichnet, daß die Rektifikation unter Zusatz eines primären Amins und/oder dessen Salzen erfolgt.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die höher als (Meth)acrylsäure siedende inerte hydrophobe organische Flüssigkeit Diphenylether enthält.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der höher als (Meth)acrylsäure siedenden inerten hydrophoben organischen Flüssigkeit um ein Gemisch bestehend aus einer Mischung aus 70 bis 75 Gew.-% Diphenylether und 25 bis 30 Gew.-% Diphenyl sowie, bezogen auf diese Mischung, 0,1 bis 25 Gew.-% o-Dimethylphthalat handelt.
- 35 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das die (Meth)acrylsäure enthaltende Gemisch 5 bis 25 Gew.-% (Meth)acrylsäure enthält.
- 40 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als primäres Amin ein Hydrazinderivat zugesetzt wird.
- 45 6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als primäres Amin das Hydrazid einer organischen Carbonsäure zugesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als primäres Amin Adipinsäuredihydrazid zugesetzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die rektifikative Abtrennung bei einem Druck von 10 bis 100 mbar durchgeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es kontinuierlich durchgeführt wird und der Aminzusatz in die Rektifikationskolonne unmittelbar unterhalb der Entnahmestelle der (Meth)acrylsäure erfolgt.

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die rektifikative Abtrennung im Beisein von Phenothiazin als Polymerisationsinhibitor durchgeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die abzutrennende (Meth)acrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation von C₃/C₄-Ausgangsverbindungen erzeugt worden ist.

12. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation einer C₃/C₄-Ausgangsverbindung, bei dem man das Reaktionsgasgemisch der Gasphasenoxidation in einer Absorptionskolonne zu einer absteigenden hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Flüssigkeit im Gegenstrom führt, dem in der Absorptionskolonne in natürlicher Weise erfolgenden Absorptionsprozeß einen Rektifikationsprozeß dadurch überlagert, daß man der Absorptionskolonne eine über ihre, aufgrund ihres Kontaktes mit der Umgebungstemperatur erfolgende, natürliche Energieabgabe hinausgehende Energiemenge entzieht und aus dem Flüssigkeitsablauf der Absorptionskolonne die (Meth)acrylsäure rektifikativ abtrennt, dadurch gekennzeichnet, daß die rektifikative Abtrennung unter Zusatz eines primären Amins und/oder dessen Salzen erfolgt.

13. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation einer C₃/C₄-Ausgangsverbindung, bei dem man das Reaktionsgasgemisch der Gasphasenoxidation in einer Absorptionskolonne zu einer absteigenden hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Flüssigkeit im Gegenstrom führt, danach den Flüssigkeitsablauf der Absorptionskolonne in einer Desorptionskolonne mit Inertgas stript und aus dem Flüssigkeitsablauf der Desorptionskolonne die (Meth)acrylsäure rektifikativ abtrennt, dadurch gekennzeichnet, daß die rektifikative Abtrennung unter Zusatz eines primären Amins und/oder dessen Salzen erfolgt.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die hochsiedende inerte hydrophobe organische Flüssigkeit Diphenylether enthält.

15. Verfahren nach Anspruch 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure handelt und als Ausgangsverbindung der Gasphasenoxidation Propen und/oder Acrolein eingesetzt wird.

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 717 029 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
18.09.1996 Patentblatt 1996/38

(51) Int. Cl.⁶: C07C 57/04, C07C 51/44

(43) Veröffentlichungstag A2:
19.06.1996 Patentblatt 1996/25

(21) Anmeldenummer: 95118901.8

(22) Anmeldetag: 01.12.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE DK ES FR GB IT NL

(30) Priorität: 14.12.1994 US 355892

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
67063 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- Herbst, Holger, Dr.
D-67227 Frankenthal (DE)
- Nestler, Gerhard, Dr.
D-67061 Ludwigshafen (DE)
- Hammon, Ulrich, Dr.
D-68165 Mannheim (DE)
- Darlington, Jerry
Lake Jackson, Texas 77566 (US)

(54) Verfahren der rektifizativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem hydrophoben Roh(meth)acrylsäure enthaltenden Gemisches

(57) Ein Verfahren der rektifizativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem (Meth)acrylsäure und eine höher als (Meth)acrylsäure siedende inerte hydrophobe organische Flüssigkeit als Hauptbestandteile sowie niedrige Aldehyde als Nebenbestandteile enthaltenden Gemisch, bei dem ein primäres Amin und/oder dessen Salz zugesetzt wird.

EP 0 717 029 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 11 8901

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DE-A-22 35 326 (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER) * Seite 3, Zeile 18 - Zeile 22 * * Ansprüche 1-3 *	1,11	C07C57/04 C07C51/44
D,X	DE-A-22 07 184 (THE STANDARD OIL CO.) * Ansprüche 1,3 *	1	
D,X	DE-A-21 36 396 (B.A.S.F.) * Seite 8; Beispiel 1 * * Ansprüche 1,2 *	10-12,14	
X	EP-A-0 312 191 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.) * Seite 3, Zeile 39 - Zeile 43 * * Anspruch 1 *	1,11	
E	EP-A-0 685 448 (ROHM AND HAAS CO.) * Anspruch 1 *	1	
A	US-A-3 725 208 (SHIRO MAEZAWA ET AL.) * Spalte 1, Zeile 68 - Zeile 70 * * Anspruch 1 *	1,11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C07C
<p>Der vorliegende Recherchebericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>			
Rechercheort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	3.April 1996	KLAG, M	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anders Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtchriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			



GEBÜHRENPFlichtIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthielt bei ihrer Einreichung mehr als zehn Patentansprüche.

- Alle Anspruchsgebühren wurden innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.
- Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn sowie für jene Patentansprüche erstellt für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden.
nämlich Patentansprüche:
- Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn Patentansprüche erstellt.

MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung; sie enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen.
nämlich:

siehe Seite -B-

- Alle weiteren Recherchengebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.
- Nur ein Teil der weiteren Recherchengebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchengebühren entrichtet worden sind.
nämlich Patentansprüche:
- Keine der weiteren Recherchengebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen.

nämlich Patentansprüche: 1-4, 12-15, teilweise 8-11



Europäisches
Patentamt

EP 95 11 8901 -B-

MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Rechercheabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung; sie enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Patentansprüche 1-4,12-15; teilweise 8-11:
Rektifikation von (Meth)acrylsäure in Gegenwart eines Amins
2. Patentansprüche 5-7:
Rektifikation von (Meth)acrylsäure in Gegenwart der Hydrazinderivaten

This Page Blank (uspto)